

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI
BOLOGNA

Scuola di Scienze
Dipartimento di Fisica e Astronomia
Corso di Laurea in Fisica

STUDIO DI ASSORBIMENTO DI
ACQUA IN MEMBRANE DI
OSSIDO DI GRAFENE

Relatore:
Dott. Vittorio Morandi

Presentata da:
Nicolò Galvani

Correlatore:
Dott.ssa Fabiola Liscio

Anno Accademico 2018/2019

Sommario

Da quando nel 2004 venne isolato per la prima volta il *grafene* la ricerca sui composti del carbonio si è ampiamente intensificata: tra questi è particolarmente rilevante il caso dell'ossido di grafene (GO), interessante per la sua inusuale porosità selettiva alle molecole d'acqua e per la possibilità di ottenere proprietà simili al grafene se sottoposto a processi di *riduzione*.

Il presente studio ha avuto come argomento generale quello di comprendere i fenomeni di interazione di molecole di acqua con membrane di ossido di grafene con l'obiettivo a lungo termine di sviluppare membrane innovative basate su questo materiale per applicazioni di filtrazione e purificazione. Nello specifico si è studiato il comportamento strutturale del GO in presenza di acqua e la dipendenza del fenomeno di assorbimento dell'acqua dallo spessore della membrana.

L'elaborato di tesi segue l'attività sperimentale che ho svolto al seguito della Dottoressa Fabiola Liscio all'Istituto per la Microelettronica e i Microsistemi del Consiglio Nazionale delle Ricerche di Bologna: sono state eseguite misure di diffrazione a raggi X su campioni di ossido di grafene in condizioni di umidità controllata. Le misure sono state ripetute su diversi campioni sintetizzati con la medesima tecnica, studiando i dati in funzione dell'umidità.

Lo studio è riuscito a evidenziare alcune delle problematiche sperimentali relative a questa tipologia di misure, per le quali è stata modificata la metodologia ottenendo risultati migliori. Le misure condotte hanno evidenziato un comportamento inaspettato nei campioni, una isteresi nell'assorbimento dell'acqua da parte delle membrane, comportamento che andrebbe approfondito in ricerche future.

Indice

1	L'ossido di grafene	1
1.1	Struttura cristallina e composti del carbonio	1
1.2	Struttura delle membrane	6
1.3	Riduzione delle membrane	7
1.4	Sintesi delle membrane	8
1.5	Porosità delle membrane	10
2	Misure di diffrazione a raggi x	13
2.1	Teoria della diffrazione	13
2.2	Tecnica sperimentale	17
2.2.1	Apparato sperimentale	17
2.2.2	Procedimento di misura	21
3	Analisi dei dati	23
3.1	Umidità relativa e temperatura	23
3.1.1	Primo setup	23
3.1.2	Secondo setup	25
3.2	Analisi dei profili di diffrazione	26
3.2.1	Campione sottile	26
3.2.2	Campione spesso	30
	Conclusioni	35
	Ringraziamenti	39

INDICE

Capitolo 1

L'ossido di grafene

1.1 Struttura cristallina e composti del carbonio

In cristallografia si definisce come *reticolo cristallino* o *reticolo di Bravais* un insieme di atomi disposti nello spazio seguendo una geometria caratteristica [1]. Il reticolo è generato da traslazioni discrete descritte dalla combinazione lineare dei *vettori primitivi* \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 :

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (1.1)$$

ove n_1, n_2 ed n_3 sono numeri interi e \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 linearmente indipendenti. Alla base di questa struttura ripetuta nello spazio si identifica una unità reticolare, detta *cella elementare* o *cella primitiva* del reticolo; per un reticolo 3-dimensionale si possono distinguere 14 possibili celle elementari, distinte in base alle relazioni tra i vettori primitivi, come rappresentato in figura 1.1.

Per una cella elementare si possono definire numerosi piani cristallografici, per distinguerli si usa la notazione degli *indici di Miller* (hkl): con questi tre numeri si identifica il piano che intercetta i punti $\frac{\vec{a}_1}{h}$, $\frac{\vec{a}_2}{k}$, $\frac{\vec{a}_3}{l}$; nel caso in cui il piano sia parallelo ad uno dei vettori di base l'indice corrispondente sarà equivalente a 0. [1]

Un elemento chimico capace di realizzare una grande varietà di legami e presentarsi in numerose forme allotrope è il carbonio. Questa capacità è garantita dalla possibilità che hanno i suoi orbitali di valenza di ibridarsi, cioè formare legami che coinvolgano un elettrone dello stato s e uno o più elettroni dello stato p (come mostrato in figura 1.2): nel caso sp la proporzione è 1:1, con una geometria molecolare di tipo lineare (come per la CO_2); nel caso sp^2 la proporzione è 1:2, con 3 legami disposti planarmente separati da un angolo di 120° (come per il benzene); nel caso sp^3 la proporzione è 3:1,

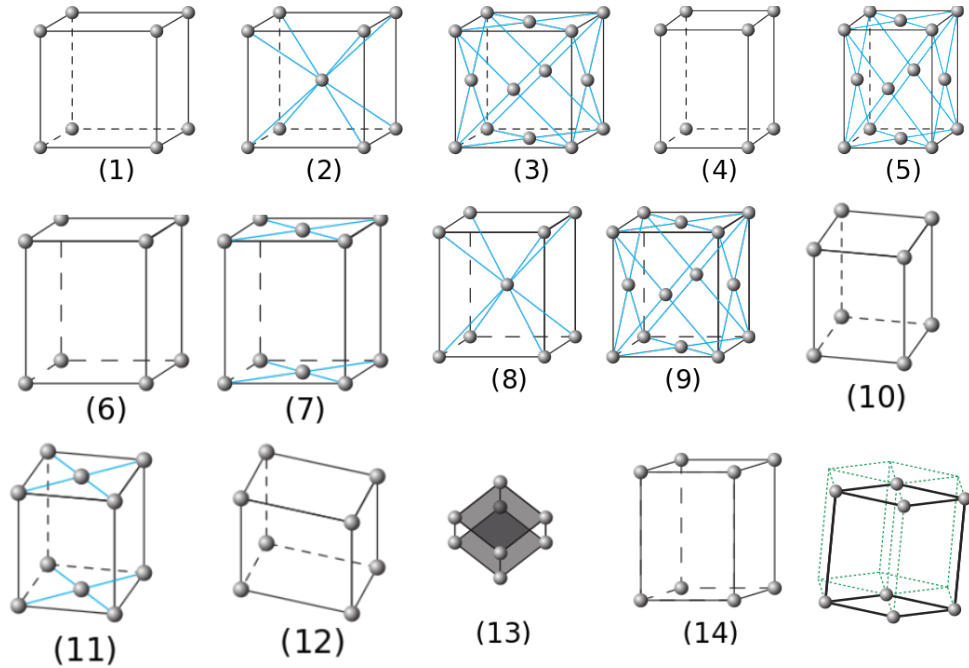


Figura 1.1: Reticoli di Bravais fondamentali: sono rappresentate le 14 possibili combinazioni che generano una cella primitiva.

con una disposizione degli atomi tetraedrica che andrà a formare strutture 3-dimensionale (come per il diamante).

Molti dei suoi allotropi (come visibile in figura 1.3) possono essere descritti a partire da una varietà base: il grafene. Si tratta di un cristallo bidimensionale composto da soli atomi di carbonio ibridati sp^2 e disposti planarmente in una struttura a nido d'ape, come mostrato in figura 1.4.[2]

Questa stessa ibridazione è alla base anche delle seguenti varietà, che possono essere pensate come modificazioni dello stesso grafene:

- fullereni, strutture chiuse, "0-dimensionali", pensabili come ripiega-

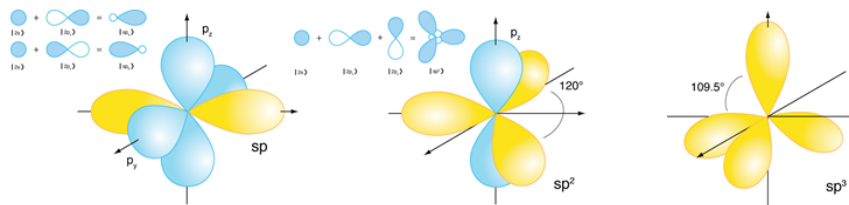


Figura 1.2: Sono qui rappresentati i tre stati di ibridazione del carbonio, si può notare in particolare la differente geometria dei legami.

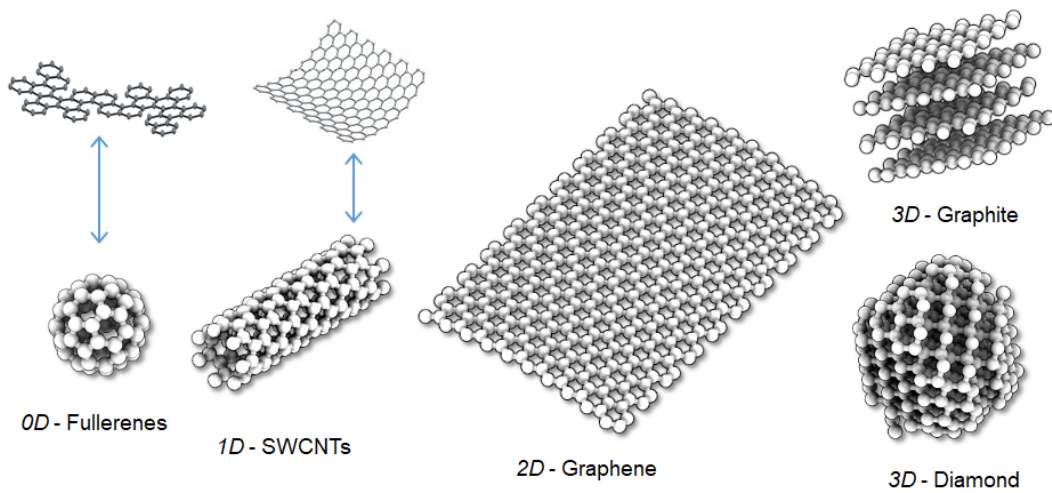


Figura 1.3: Allotropi del carbonio, da sinistra verso destra: 1) fullerene, 2) nanotubi di carbonio, 3) grafene, 4) grafite, 5) diamante.

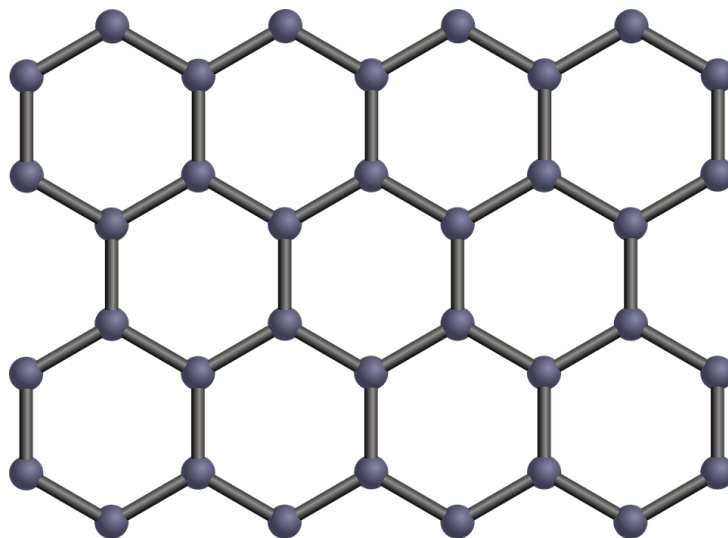


Figura 1.4: Struttura del grafene nel dettaglio, la distanza interatomica è $0.142nm$.

mento di un singolo strato di atomi di carbonio organizzati in esagoni, come nel grafene, e pentagoni;

- nanotubi di carbonio, strutture "1-dimensionali" pensabili come avvolgimento di un foglio di grafene;
- grafite, struttura 3-dimensionale formata dalla sovrapposizione di numerosi strati di grafene, legati da Forze di Van der Waals.

Ciò che ha reso celebre il grafene, e che ha fatto meritare ai suoi scopritori, A. Geim e K. Novoselov, il Premio Nobel per la Fisica 2010, è la sua possibilità di essere impiegato in numerosi ambiti, all'interno dei quali presenta caratteristiche uniche:

- dal punto di vista meccanico è il materiale più sottile mai prodotto, con una massa di appena $0.77 \frac{\text{mg}}{\text{m}^2}$; ne è stato stimato un carico di rottura di $42 \frac{\text{N}}{\text{m}}$ ed un modulo di Young di 1TPa (10 volte superiore a quello dell'acciaio), caratteristiche che lo collocano tra i materiali più forti al momento noti[3];
- otticamente presenta un ottimo potere assorbente, con una assorbanza per un singolo strato monoatomico del 2.3 %; [4]
- la sua conduttività termica è approssimativamente di $5300 \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$, 2.5 volte la conduttività termica della grafite pirofilica; [5]
- elettronicamente, si presenta come un semiconduttore privo di una band-gap, cioè una regione finita di energia proibita tra le bande di valenza e di conduzione, con alta concentrazione e mobilità dei portatori di carica. La carica elettrica, in funzione del potenziale applicato, può essere trasportata sia da elettroni che da lacune, rendendo il trasporto elettronico ambipolare; il moto degli elettroni è di tipo balistico, ossia non si presentano fenomeni di diffusione, almeno su scala micrometrica. Il miglior risultato sperimentale ottenuto finora per misure di mobilità elettronica in grafene è stato di $2 \cdot 10^5 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$, valore che risulta di tre ordini di grandezza superiore a quello più alto ottenibile per il silicio, dell'ordine di $10^2 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$. [6]

Il grafene può essere sintetizzato con diverse tecniche.

Il primo sistema è l'esfoliazione meccanica di grafite col metodo 'Scotch Tape', che produce foglietti di grafene di alta qualità. Applicando del nastro adesivo sulla superficie di grafite pirolitica altamente ordinata avviene il distacco dei piani reticolari, in maniera non controllata. Iterando il

processo sugli stessi fiocchi di grafite già esfoliati è possibile ridurne lo spessore fino all'ottenimento di campioni monostrato. Questa è stata la tecnica utilizzata negli esperimenti che sono valse il Nobel a Geim e Novoselov, e continua ad essere largamente impiegata in ambito di ricerca per i bassi costi e l'alta qualità dei risultati, ma non permette una buona riproducibilità, in quanto completamente manuale, né, soprattutto, la possibilità di produrre grafene in grande quantità e su larga area. [7]

Un secondo sistema è la esfoliazione chimica, che consiste nell'immersione della grafite in una soluzione, la quale comporta la separazione dei piani di grafene per mezzo di altre molecole, dette intercalanti. Generalmente vengono usati solventi di tipo metallico, con raggio ionico inferiore alla distanza tra i piani di grafene, e successivamente vengono aggiunte in soluzione sostanze come l'etanolo, che si legano agli atomi metallici creando molecole dal diametro superiore alla separazione tra i piani di grafene, provocandone la separazione. In alternativa si usano solventi organici abbinati a tecniche di ultrasonicazione. Il grafene così ottenuto è tipicamente multilayer (da qualche strato sino ad una decina di layers). Queste tecniche sono poco costose e permettono la produzione di grafene su scala industriale, tuttavia la qualità del materiale che si ottiene non è delle migliori in quanto può presentare foglietti di grafene di piccole dimensioni, non privi di difetti reticolari, e il prodotto può risultare contaminato con le altre sostanze chimiche utilizzate. [8]

La deposizione chimica da fase vapore (Chemical Vapour Deposition, CVD) produce grafene puro, con pochissimi difetti reticolari e per aree di grandi dimensioni (da qualche cm^2 a diverse centinaia di cm^2); questo però comporta costi più elevati. Con questa tecnica le sorgenti di carbonio in forma gassosa (metano, esano, etanolo, ...) vengono sottoposte, in una fornace, ad un processo ad alta temperatura che ne causa la dissociazione. Le molecole dissociate del gas precursore vengono portate a reagire all'interno della fornace stessa con un substrato – tipicamente metallico, i più diffusi sono Cu e Ni – che agisce da catalizzatore per il carbonio, promuovendo la cristallizzazione del carbonio stesso sulla sua superficie e pertanto la formazione di uno o più strati di grafene. Questo risulta oggi il metodo di sintesi preferito per la produzione a livello industriale. [9]

Una ulteriore tecnica consiste nella riduzione termica di ossido di grafene, la cui natura verrà spiegata approfonditamente nei prossimi paragrafi: si ottengono dei prodotti a costi molto ridotti rispetto alla CVD, con una buona riproducibilità, anche se con proprietà decisamente inferiori, ad esempio, in termini di conducibilità elettrica e qualità cristallina, rispetto ai metodi descritti in precedenza. [10]

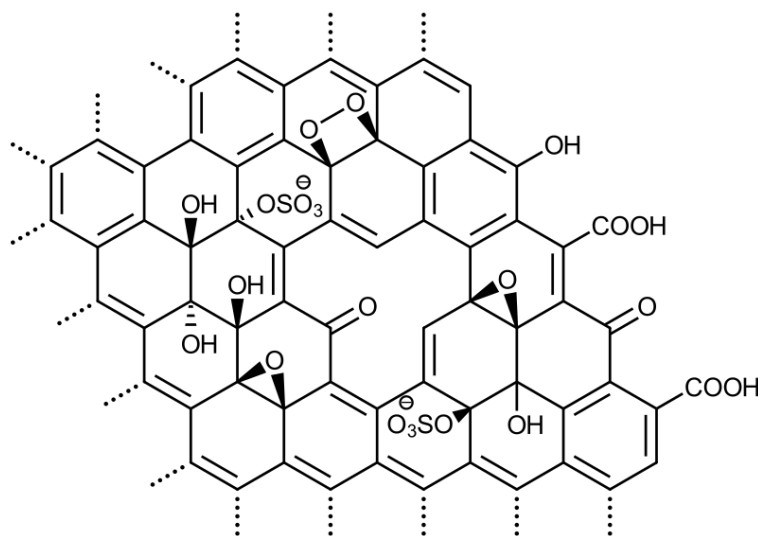


Figura 1.5: Modello di Lerf-Klinowski dell'ossido di grafene: si può notare come nella matrice del grafene siano inseriti gruppi ossido senza una struttura ripetuta

1.2 Struttura delle membrane

Si definisce con ossido di grafene, chiamato anche GO (graphene oxyde), un materiale a singolo strato formato da una base di grafene all'interno della quale sono inseriti gruppi funzionali di natura variabile. Come evidenziano gli studi [11] la tecnica utilizzata per l'ossidazione incide fortemente sulla qualità e sulla percentuale dei gruppi ossido presenti all'interno del materiale, e anche per campioni prodotti nello stesso laboratorio è possibile rilevare delle differenze strutturali. La precisa struttura chimica del GO è oggetto di dibattito da anni, e tuttora non esiste un modello privo di ambiguità: i domini cristallini di tipo grafenico posso essere anche estremamente piccoli, largamente difettivi, e cioè con zone formate da strutture non necessariamente esagonali (pentagoni, eptagoni, etc...), con un materiale che può essere in parte policristallino sino a quasi completamente amorfo, e la sua composizione atomica è non stechiometrica, per cui non esiste un preciso rapporto tra gli atomi di carbonio, di ossigeno e di idrogeno che lo vanno a formare. Il modello di GO che è più noto al momento è quello di Anton Lerf e Jacek Klinowski [11], rappresentato in figura 1.5.

Questo modello è stato ottenuto in primo luogo caratterizzando l'ossido di grafene tramite misure di Risonanza Magnetica Nucleare allo Stato Solido (SS-NMR), tecnica mai utilizzata prima per questo materiale. Dai primi dati è stata rilevata una prevalenza di alcoli terziari ed eteri, probabilmente gruppi

epossidici. Successivamente Lerf ha sottoposto il materiale a trattamenti con specie chimiche fortemente reagenti, stabilendo che i legami doppi tra gli atomi di carbonio devono essere di tipo aromatico o coniugato: legami doppi semplici resisterebbero molto difficilmente alle condizioni di forte ossidazione utilizzate. Prendendo in considerazione i dati ottenuti da terzi con misure di spettroscopia a infrarossi vengono aggiunti al modello dei gruppi di acidi carbossilici, situati in scarse quantità lungo il bordo della superficie, insieme ad altri gruppi chetonici. Sono infine state aggiunte alcune specie aromatiche e fenoliche a completamento del modello, per spiegare la instabilità termica del GO, verificata da misure di SS-NMR a 100°C in condizioni di vuoto.

Questo non è tuttavia l'unico modello studiato. Una alternativa è quello proposto da Dékány e colleghi [12], che abbandona l'idea di una struttura amorfa a favore di una formata da due domini distinti: il primo, dato da specie ciclo-esili trans intervallate da alcoli terziari ed eteri; il secondo, una rete corrugata di specie keto/chinoidali.

Definiti i principali modelli dell'ossido di grafene è il caso di approfondire la natura delle membrane di GO. Queste membrane sono quello che la grafite è per il grafene: strutture impilate di monostrati di GO, tenute assieme da legami a idrogeno. Rispetto alla grafite la spaziatura tra i piani ha dimensioni maggiori, da 6 a 12 Å (a seconda della qualità del materiale e, come vedremo, dell'umidità) contro i 3.35 Å della grafite.

1.3 Riduzione delle membrane

Il processo di riduzione è il più importante trattamento del GO: agisce liberando dal materiale una quantità variabile dei suoi gruppi funzionali e ricostruendo la sua struttura cristallina su scala via via maggiore. La conseguenza di questo processo è l'ottenimento di un materiale con caratteristiche molto più simili al grafene, sino a poterlo sostituire in alcune applicazioni (con il vantaggio del costo minore). Per definire l'efficacia di tale trattamento esistono numerosi metodi che confrontano le caratteristiche del prodotto con le caratteristiche del grafene, e si parla di alta efficacia quando si riescono ottenere proprietà analoghe. Si definiscono tre principali metodi di riduzione:

1. Riduzione chimica: la soluzione di GO disperso viene fatta interagire con un agente chimico riducente, tipicamente idrazina monoidrata o diamide[11] (si evitano agenti più aggressivi per diminuire le interazioni con i solventi). Presenta il vantaggio di garantire prodotti con proprietà elettriche molto simili al grafene puro, ma introduce impurità eteroatomiche.

2. Riduzione termica: la membrana di GO viene sottoposta ad alte temperature, in un processo detto *annealing termico*. La temperatura e le correnti d'aria prodotte esfoliano la membrana generando difetti strutturali, con possibili conseguenze meccaniche, ma è dimostrato che si ottiene effettivamente un processo di riduzione dall'aumento della conduttività [13].
3. Riduzione elettrochimica: la membrana di GO viene depositata su un substrato e vengono posti due elettrodi ai capi opposti della membrana. Il passaggio di corrente scatena la reazione di riduzione cercata, sebbene i meccanismi che lo permettono non sono ancora stati studiati a fondo [11]. Questa tecnica si rivela efficace e sicura, ma presenta dei problemi di scalabilità che vanno necessariamente risolti prima di un utilizzo industriale.

1.4 Sintesi delle membrane

Come è stato detto in precedenza i procedimenti di sintesi del GO sono particolarmente rilevanti per le caratteristiche del prodotto. In comune a tutte le procedure c'è l'utilizzo di fiocchi di grafite, minerale reperibile naturalmente; questi devono essere purificati al fine di rimuovere contaminazioni eteroatomiche e di generare difetti nella struttura che serviranno come semi di ossidazione. La grafite deve poi essere sottoposta ad agenti ossidanti in concomitanza con un solvente, che favorisca il processo. Nello specifico i metodi principali per la sintesi del GO, sulla cui falsariga se ne sono sviluppati altri, sono i seguenti:

- Metodo Brodie: questa procedura è stata la prima utilizzata per ottenere ossido di grafene in laboratorio. Prevede l'esposizione dei fiocchi di grafite a $KClO_3$, con il ruolo di agente ossidante, in un ambiente pieno di vapori di HNO_3 , che funge da solvente.
- Metodo Staudenmaier: questa procedura è una evoluzione del metodo di Brodie. Viene innanzitutto aggiunto H_2SO_4 alla mistura di fiocchi di grafite e clorato di potassio, per aumentare l'acidità del composto e coadiuvare il solvente. Un secondo cambiamento effettuato è l'esposizione progressiva all'agente ossidante che non viene più aggiunto in un unico processo ma in piccole quantità successive.
- Metodo Hummers: in questo caso si unisce alla grafite un mix di H_2SO_4 ad alta concentrazione (solvente), $KMnO_4$ (ossidante) e $NaNO_3$ (aditivo), ottenendo una pasta bruna. La sospensione viene diluita con

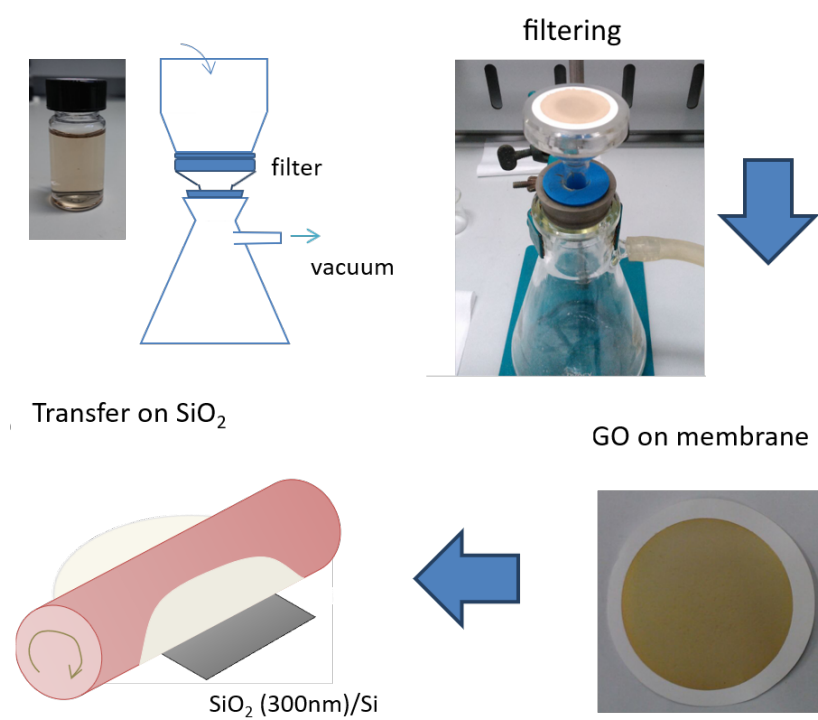


Figura 1.6: Sintesi dei campioni realizzati all'ISOF: 1) la soluzione Hummers viene filtrata a vuoto, in questo modo 2) i fiocchi di ossido di grafene si uniscono a formare una membrana, che 3) viene trasferita su un substrato di Si ricoperto da SiO_2 spesso 300nm.

acqua e H_2O_2 per aumentare il grado di ossidazione e rimuovere il manganese dalla dispersione, infine questa viene filtrata e lavata con acqua tiepida. [14]

I campioni utilizzati in questa ricerca sono stati tutti realizzati nei laboratori dell'Istituto per la Sintesi Organica e Fotoreattività (ISOF) del CNR di Bologna, utilizzando una tecnica derivata del metodo Hummers, i cui passaggi sono rappresentati in figura 1.6. Nello specifico la membrana di ossido di grafene è ottenuta attraverso la filtrazione a vuoto della soluzione di GO su un foglietto di carta da filtro. I fiocchi di ossido di grafene tendono ad unirsi sino a formare una membrana che viene poi trasferita meccanicamente attraverso un sistema a rulli su un substrato di silicio con uno strato superficiale di ossido di silicio dello spessore di 300 nm.

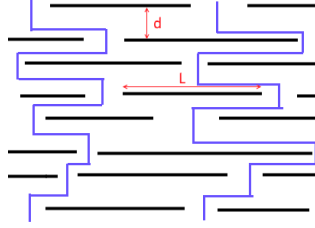


Figura 1.7: Visione schematica della possibile permeazione di acqua attraverso i monostrati di GO. Tipicamente il rapporto tra la larghezza del piano dei domini di grafene (L) e la distanza tra i piani di GO (d) $\frac{L}{d}$ è ~ 1000 .

1.5 Porosità delle membrane

È noto che il grafene è fortemente idrofobico ed è impermeabile ad ogni tipo di gas o liquido [15], mentre il GO è idrofilico e solubile in acqua, e per questo sono state condotte ricerche sulla permeazione di membrane di GO per applicazioni di filtrazione e purificazione e/o come barriera di separazione. Questi studi hanno dimostrato l'impermeabilità del GO in ambiente secco ai gas e ai liquidi apolari, anche per spessori inferiori al μm [16]. Utilizzando invece acqua allo stato liquido o gassoso la membrana si dimostra altamente permeabile. Un modello che possa spiegare questo fenomeno è dato in figura 1.7: i gruppi ossido sono responsabili dell'ampia distanza tra i piani, e poiché tendono ad accumularsi in zone limitate rimangono delle zone della membrana di grafene quasi puro, quindi apolari. Si formano così dei *nanocapillari di grafene*, all'interno dei quali singoli strati di acqua sono in grado di passare con minimo attrito.

Misure di Microscopia a Scansione di Forza (SFM) effettuate su una membrana di GO bistrato per valori crescenti di RH hanno dimostrato [17] che il processo di idratazione avviene per ispessimento graduale della membrana (da 6 a 12 Å), compatibilmente con un progressivo incorporamento di singole molecole di acqua in siti variabili, e solo per valori di RH superiori all'80% si è registrato un aumento improvviso dello spessore, compatibile con l'interstratificazione di molecole d'acqua all'interno della membrana (figura 1.8).

Trattando le membrane di GO con riduzione per annealing termico si eliminano alcuni gruppi funzionali, si può diminuire la spaziatura tra i piani fino ad uno spessore di $\sim 4\text{\AA}$: per tali valori non è più possibile la presenza di nanocapillari e la membrana perde la sua permeabilità.

Approfondire la dinamica di questo processo, studiando come varia la spaziatura delle membrane sistematicamente al variare dell'umidità relativa,

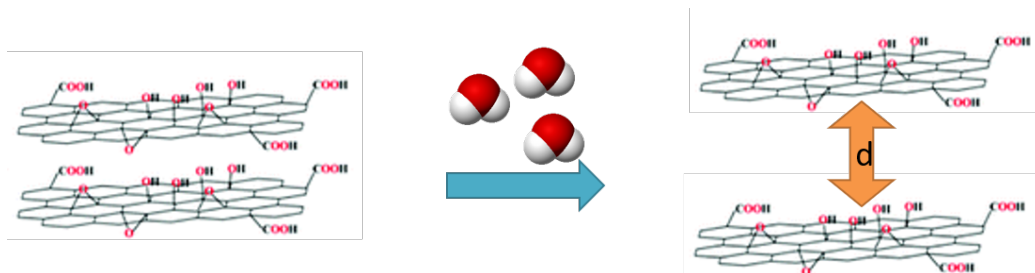


Figura 1.8: Aumento della spaziatura nelle membrane di GO in seguito all'assorbimento di acqua

potrebbe raffinare il modello teorico e al contempo permettere l'ideazione di applicazioni pratiche di questa proprietà, ciò è stato l'obiettivo di questa tesi.

Capitolo 2

Misure di diffrazione a raggi X

2.1 Teoria della diffrazione

Quando in una struttura cristallina si propagano delle onde la cui lunghezza è dello stesso ordine di grandezza della cella elementare si verifica il fenomeno della diffrazione; per studiare fenomeni delle dimensioni dell'Å si utilizzano quindi raggi X. L'intensità dell'onda diffusa sarà distribuita in maniera disomogenea lungo lo spettro angolare, presentando massimi e minimi di intensità lungo direzioni prefissate, determinate dalla struttura del campione studiato. Studiando questo fenomeno è possibile risalire alle caratteristiche strutturali del cristallo, quali simmetrie, valori dei parametri reticolari, conformazione della cella elementare.

I raggi X sono una sorgente di radiazione elettromagnetica la cui lunghezza d'onda λ è compresa tra 10^{-11} e 10^{-8} m. Grazie alle loro proprietà, in particolare l'elevato potere di penetrazione e la loro dipendenza dal numero atomico e dalla densità della sostanza attraversata, vengono utilizzati in numerose tecniche sperimentali per la caratterizzazione della struttura geometrica ed elettronica della materia a livello atomico. [18]

La diffrazione di raggi X (X-ray diffraction, XRD) è una tecnica analitica non distruttiva che permette di studiare le caratteristiche strutturali della materia. Alla base dell'XRD vi è l'interazione elastica di una radiazione X monocromatica con il reticolo di atomi della sostanza investigata. I raggi X, che penetrano il materiale, sono diffusi elasticamente dagli elettroni degli atomi nel cristallo. La densità di elettroni è periodica lungo i tre assi cristallografici e, quindi, la sovrapposizione delle onde diffuse produce una figura di diffrazione, che risulta strettamente legata a questa periodicità. Ciascuna

combinazione di vettori d'onda (incidente e diffratto) sonda un certo piano nel reticolo cristallino, e corrisponde ad un punto nello spazio reciproco. Le leggi che descrivono il processo di diffrazione sono ricavate tramite due diversi approcci: quello di Laue e quello di Bragg. Vediamo prima l'approccio di Laue, evidenziandone la consistenza con quello di Bragg. Dato un cristallo che, per definizione, è costituito da una ripetizione costante della medesima cella unitaria di base, l'interferenza delle onde diffuse dagli atomi sarà costruttiva solo in opportune direzioni e dipenderà dalla lunghezza d'onda del fascio incidente e dalla periodicità del cristallo. Ciò equivale a dire che le seguenti equazioni di Laue:

$$G(a1) = n\pi h G(a2) = n\pi k G(a3) = n\pi l \quad (2.1)$$

devono essere contemporaneamente soddisfatte con:

- n, l, k e h numeri interi;
- \vec{G} momento trasferito, $\vec{G} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$, dove \vec{k}_f e \vec{k}_i sono i vettori d'onda incidente e diffratto;
- a_i versori reticolari che definiscono la cella unitaria.

L'insieme discreto dei vettori \vec{G} che danno luogo alla diffrazione costituisce il reticolo reciproco. Un generico vettore \vec{G}_{hkl} è individuato da tre indici (*indici di Miller*) che generano una terna di piani reticolari nello spazio diretto. Esso risulta perpendicolare a tali piani ed ha modulo inversamente proporzionale alla distanza interplanare:

$$|\vec{G}_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \quad (2.2)$$

Il secondo approccio si basa sulla legge fondamentale della diffrazione X, nota come legge di Bragg, le cui condizioni sono rappresentate in figura 2.1. Se la lunghezza d'onda λ è prossima a d , e θ è l'angolo tra la direzione del fascio incidente ed i piani atomici, perché ci sia interferenza costruttiva è necessario che la differenza di cammino effettuato dai fasci riflessi da due piani atomici successivi sia uguale ad un multiplo intero n di λ . Poiché la differenza di cammino ottico è data da

$$\Delta = 2d \sin(\theta) \quad (2.3)$$

si arriva all'equazione di Bragg:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta)} \quad (2.4)$$

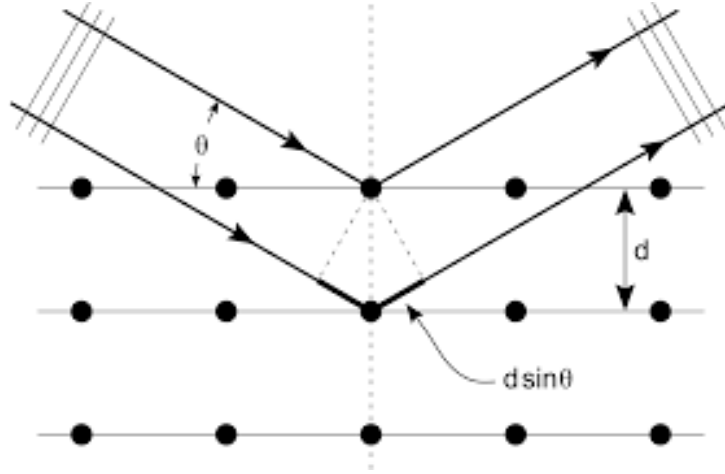


Figura 2.1: Condizioni di riflessione di Bragg

da cui si può determinare la distanza cristallografica di determinati piani noto l'angolo al quale si ha un massimo di diffrazione.

Poiché l'interazione è di tipo elastico, ossia senza perdita di energia, il modulo del vettore d'onda rimane invariato:

$$|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| = k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.5)$$

e si ottiene:

$$|G| = 2k \sin(\theta) = \frac{n2\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad (2.6)$$

Quest'ultima equazione dimostra la convergenza dei due approcci sopra descritti. Nel caso ideale di cristallo singolo i picchi del risultante diffattogramma assumono la forma di una δ di Dirac; nel caso di film policristallini, ossia degli aggregati di cristalli singoli con una determinata dimensione, il picco è allargato. Tenendo in considerazione l'allargamento dei picchi dovuto a fattori strumentali e sottraendo questa componente dalla larghezza a mezza altezza dei picchi, in termini matematici la relazione che lega la dimensione media dei cristalliti (L) alla larghezza del picco (W), è data dalla formula di Scherrer:

$$L = \frac{K\lambda}{W \cos(\theta)} \quad (2.7)$$

dove K è il *Fattore di struttura*, per cui è stato preso il valore di 0.92 (è una grandezza adimensionale) e θ è l'angolo del picco di Bragg considerato. Utilizzando la formula di Scherrer è stato possibile calcolare la dimensione media dei grani cristallini lungo la normale alla superficie. Studiando il

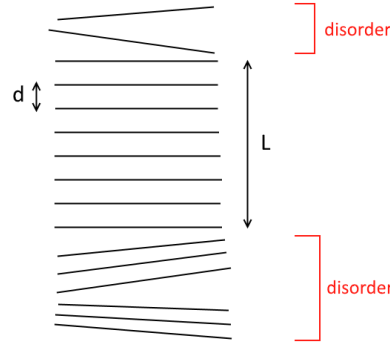


Figura 2.2: Il dominio cristallino è determinato dai piani che si ripetono periodicamente mantenendo la stessa distanza.

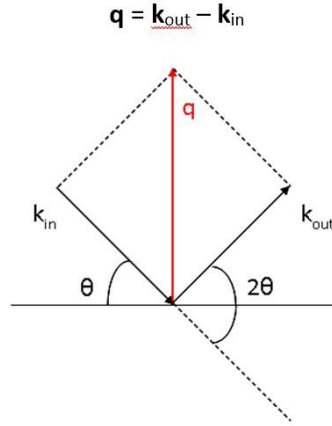


Figura 2.3: Schema della geometria speculare

rapporto tra le due grandezze calcolate è possibile stimare il numero di piani ordinati formanti il cristallite (si veda la figura 2.2):

$$N = \frac{L}{d} \quad (2.8)$$

Sono state effettuate misure XRD speculari, classicamente dette $\theta/2\theta$, dove l'angolo del fascio incidente (θ) e l'angolo del fascio diffratto (2θ) sono accoppiati ed il vettore scambiato è perpendicolare alla superficie del campione, come mostrato in figura 2.3. In questa geometria i picchi di Bragg osservati provengono dai piani reticolari paralleli alla superficie. Nel caso delle membrane di GO, viene registrato il picco di diffrazione relativo alla periodicità degli strati di GO.

2.2 Tecnica sperimentale

2.2.1 Apparato sperimentale

L'apparato sperimentale utilizzato, parzialmente visibile in figura 2.4, si compone di:

- diffrattometro a raggi X Rigaku Smartlab con anodo rotante;
- termoigrometro, per misure di umidità relativa (RH) (sensibilità 0.1%) e di temperatura (sensibilità 0.1°C);
- termoigrometro, per misure di RH (sensibilità 1%) e di temperatura (sensibilità 0.1°C);
- una camera cilindrica in plastica all'interno della quale viene posizionato il campione di GO e che è dotata di:
 - due finestre in kapton, che permettono l'entrata e l'uscita del fascio di raggi X a cui sono trasparenti,
 - due fori sulla parete laterale dove vengono collegati la sonda del termoigrometro ed il tubo per il flusso di azoto idrato,
 - un foro sul coperchio per la fuoriuscita dell'azoto;
- un sistema per generare e controllare l'umidità all'interno della camera porta campione, che è stato ottimizzato durante la tesi e verrà illustrato successivamente.

L'esperimento è stato effettuato su due membrane di GO depositato su un substrato di silicio ricoperto da SiO_2 spesso 300nm, visibili in figura 2.5, di dimensione $10 \times 10 \text{ mm}^2$: la prima con spessore inferiore al μm , la seconda con spessore dell'ordine del μm .

Il primo setup utilizzato, schematicizzato in figura 2.6, presenta il sistema di generazione di RH al di fuori del diffrattometro. L'azoto anidro viene fatto fluire su due percorsi paralleli, in uno dei quali sono presenti due gorgogliatori in serie riempiti di acqua deionizzata che idratano l'azoto. I due percorsi si ricongiungono attraverso una giunzione a Y per entrare nel diffrattometro. La RH viene cambiata variando singoli flussi in entrata nel percorso idrato e nel percorso anidro.

Il sistema sopra presentato ha riscontrato dei problemi, che ne hanno determinato l'abbandono a favore di un sistema più efficiente.

Un primo problema è il tempo di risposta: il primo setup disponeva di tubi di lunghezza sovrabbondante, specialmente nel passaggio dell'azoto

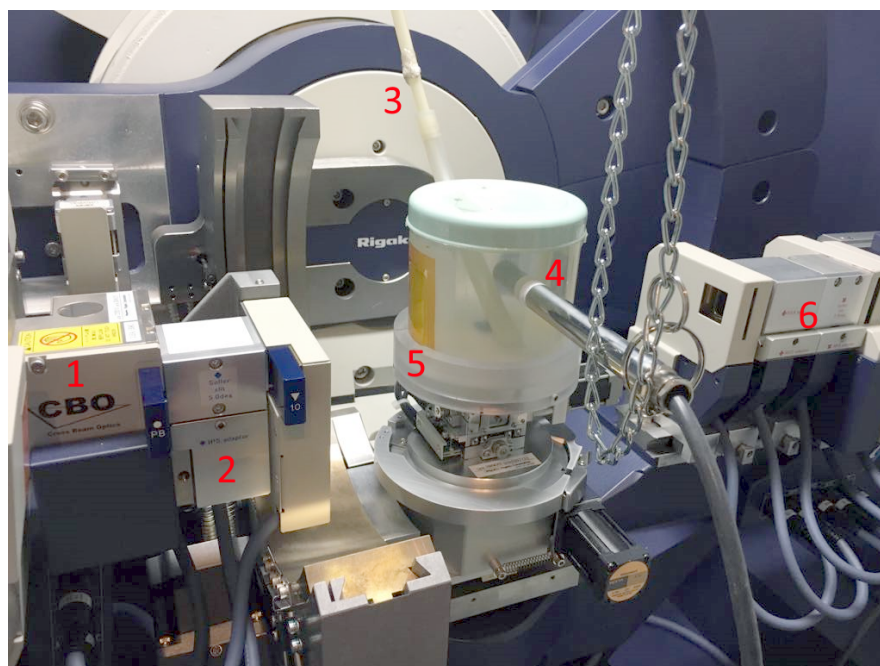
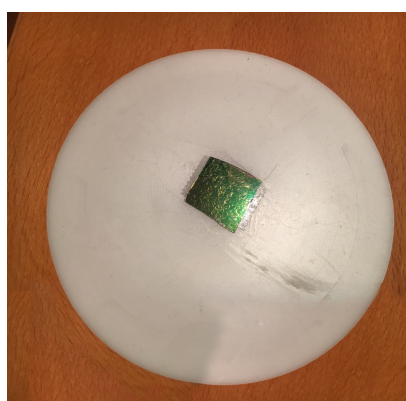
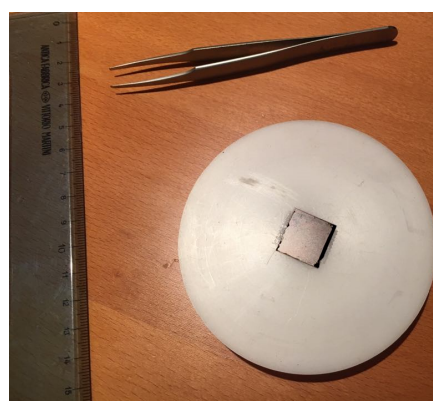


Figura 2.4: Immagine del porta-campione montato sul goniometro del diffrattometro Smartlab Rigaku: 1-2) Ottiche che definiscono la dimensione e la divergenza del fascio, generato dall'anodo rotante, 3) tubo da cui fluisce l'azoto anidro/idrato, 4) sonda del termoigrometro, 5) portacampioni, 6) ottiche che definiscono la divergenza ed accettazione del fascio diffratto sul rivelatore.



(a) *Primo campione*



(b) *Secondo campione*

Figura 2.5: Foto dei campioni di GO utilizzati nell'esperimento: sotto esposizione luminosa si può apprezzare la differenza di rugosità tra le superfici; la differenza di colore è invece dovuta allo spessore dei campioni.

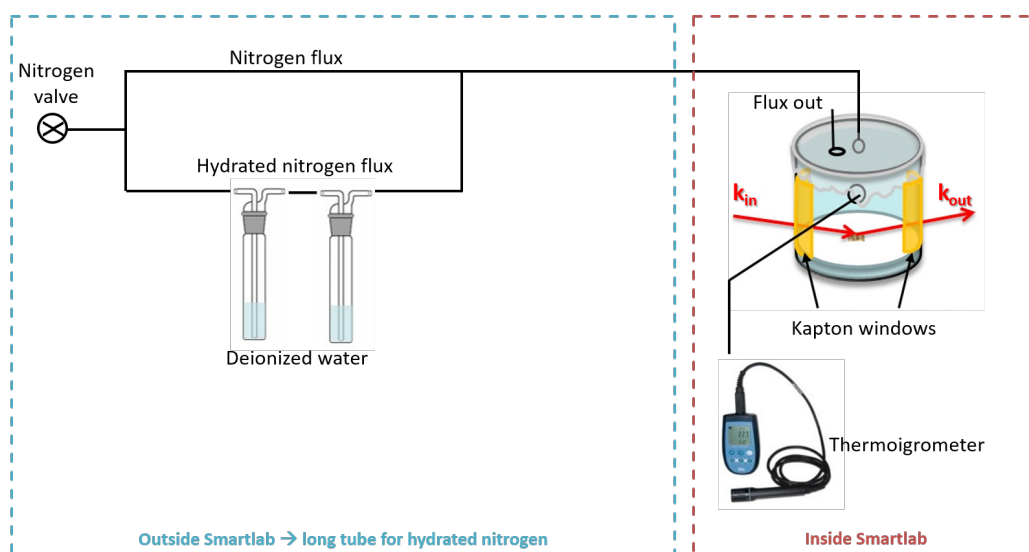


Figura 2.6: Rappresentazione schematica del primo set-up sperimentale utilizzato: i gorgogliatori sono posti all'esterno del diffrattometro

idratato dai gorgogliatori al campione; eliminare le parti in eccesso e diminuire il più possibile la distanza tra gorgogliatori e campione ha diminuito il ritardo del sistema e reso il controllo più sensibile.

Un secondo problema (che verrà affrontato quantitativamente nel capitolo 3.1.1) riguarda invece il raggiungimento e la stabilità nel tempo del valore massimo di RH. Il motivo risiede nella differenza di temperatura che si ha tra la sorgente di umidità (il gorgogliatore) e quella presente nella camera porta-campioni: aumentando la portata del flusso aumenta anche la velocità con cui l'acqua dei gorgogliatori si raffredda e diminuisce la umidità assoluta raggiungibile dal sistema. È infatti noto che la temperatura fissa un limite superiore all'umidità assoluta (definendo il punto di saturazione), ne consegue che il trasferimento di azoto idrato da un ambiente più freddo ad uno più caldo – come mostrato in figura 2.7 – comporta una diminuzione della RH e impedisce il raggiungimento di alti valori. Utilizzare un unico gorgogliatore (di capienza maggiore), immerso in un becker pieno d'acqua, ha aumentato l'inerzia termica e il tempo di raffreddamento. Unendo le precedenti considerazioni si è passati al secondo setup, schematizzato in figura 2.8.

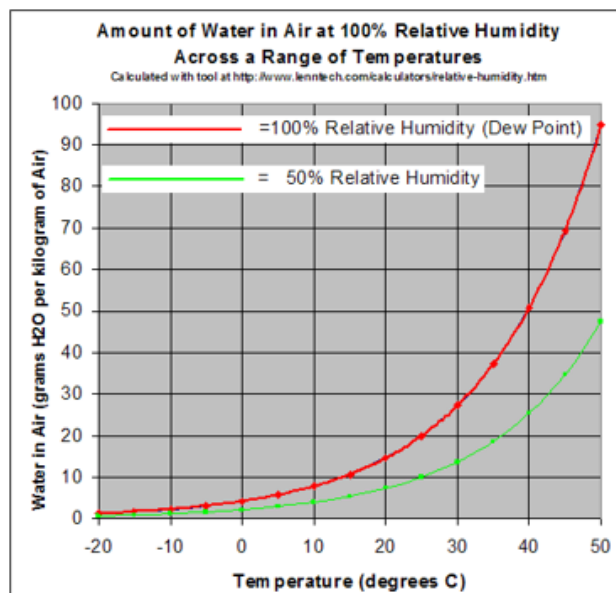


Figura 2.7: Grafico Umidità Assoluta - Temperatura: sono evidenziate le curve corrispondenti al 100% e al 50% di RH, a dimostrazione del fatto che un ΔT di pochi gradi può corrispondere un elevato ΔRH

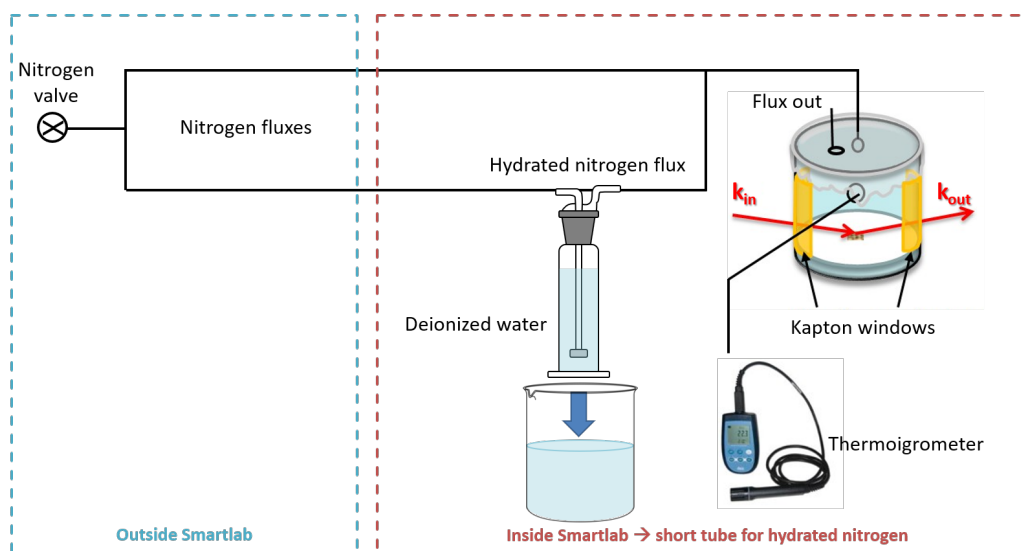


Figura 2.8: Rappresentazione schematica del secondo setup utilizzato

Tabella 2.1: Parametri utilizzati per le misure svolte

campione utilizzato	IS (mm)	ISL (mm)	$\Delta\alpha(^{\circ})$	$\Delta 2\theta(^{\circ})$	Δt (s)
primo campione	1.830	10	0.09	0.1	10
secondo campione	1.830	10	0.09	0.1	3

2.2.2 Procedimento di misura

Si usa la pompa a vuoto integrata nel diffrattometro per aspirare l'aria dalla camera dove vengono prodotti i raggi X, quindi si accende il fascio e si aumentano progressivamente tensione e corrente fino ai valori operativi di 45KV e 200mA. Il fascio prodotto ha lunghezza d'onda 1.54184 Å.

Prima di effettuare le misure speculari XRD il campione deve essere posizionato verticalmente al centro del fascio ed allineato in modo da risultare planare rispetto alla sorgente di raggi X.

I parametri che definiscono le misure $\theta/2\theta$, i cui valori utilizzati nel corso delle misure sono riportati in tabella 2.1, sono:

- 2θ : angolo definente la lunghezza della scansione;
- $\Delta 2\theta$: passo angolare della scansione;
- Δt , tempo di acquisizione di ciascun punto della scansione;
- IS: fenditura che definisce il fascio incidente verticalmente;
- ISL: fenditura che definisce il fascio incidente orizzontalmente;
- $\alpha 1$ e $\alpha 2$, valori di apertura delle fenditure che definiscono l'accettanza angolare del rivelatore e che diminuiscono la divergenza del fascio;
- $\Delta\alpha$: accettanza, ovvero la porzione della radiazione incidente effettivamente accettata in ingresso dal rivelatore che ci definisce la risoluzione sperimentale della misura.

Si dispongono quindi nel diffrattometro le ottiche idonee al tipo di misura eseguita. Si avvia la presa dati del termogravimetro, collegato ad un computer per visualizzare e registrare le misure in tempo reale. Si comincia a questo punto la regolazione del flusso di azoto, la cui modalità di esecuzione è cambiata tra i due setup:

1. fissata la portata totale del flusso, regolare entrambe le valvole in modo continuo tra i due estremi (solo azoto idrato o solo azoto anidro);

2. fissata la portata totale del flusso, aprire la valvola dell'azoto idrato ad un livello che garantisca un evidente gorgogliare dell'acqua, fissare questo livello di apertura, regolare a piacere la valvola dell'azoto anidro.

Arrivati al valore di umidità relativa desiderata si può eseguire la misura con il diffrattometro, assicurandosi di tenere sotto controllo le variazioni di RH reagendo in opposizione al trend.

Capitolo 3

Analisi dei dati

3.1 Umidità relativa e temperatura

3.1.1 Primo setup

Due set di misure $\theta/2\theta$ sono state raccolti su un campione di GO di spessore inferiore al micron in real time al variare della RH utilizzando il primo setup sperimentale. In Fig 3.1 sono riportati l'andamento della RH (in nero) e della temperatura (in rosso) nel tempo e l'intervallo delle scansioni $\theta/2\theta$ (bande grigie) per entrambi gli esperimenti.

Si può osservare che durante l'intervallo di misure non è stato sempre possibile mantenere RH costante. Per questo motivo, per ciascuna misura sono stati calcolati il valore medio e la deviazione standard della RH per ogni intervallo di misura. Essi sono stati successivamente associati ai parametri strutturali estratti dalle rispettive misure $\theta/2\theta$.

Nella prima giornata è stato studiato il comportamento della membrana per rapidi cicli di salita e discesa di RH per studiare la reversibilità del processo di assorbimento dell'acqua. Tuttavia non è stato possibile raggiungere valori di RH $> 80\%$: raggiunta questa soglia l'umidità relativa è andata diminuendo nel tempo (evidente in particolare per la terza e quinta misura). Si è scelto allora di effettuare comunque delle misure ai valori di RH ottenibili.

Il secondo set di misure aveva lo scopo di studiare il comportamento del GO a valori intermedi di RH. Per garantire una maggiore stabilità dell'umidità relativa è stato scelto di mantenere un afflusso di azoto idrato limitato, e attendere che si raggiungessero dei punti stazionari, come fatto fino alla quarta misura. Per la quinta e la sesta misura è stato necessario aumentare il flusso e procedere ad una regolazione manuale. Per superare la soglia di RH $= 80\%$ è stato necessario riscaldare esternamente i gorgogliatori utilizzando le mani come fonte di calore.

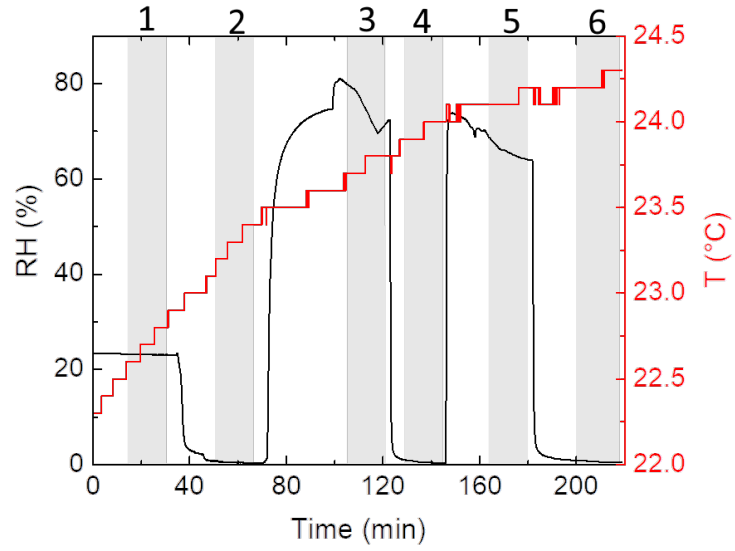
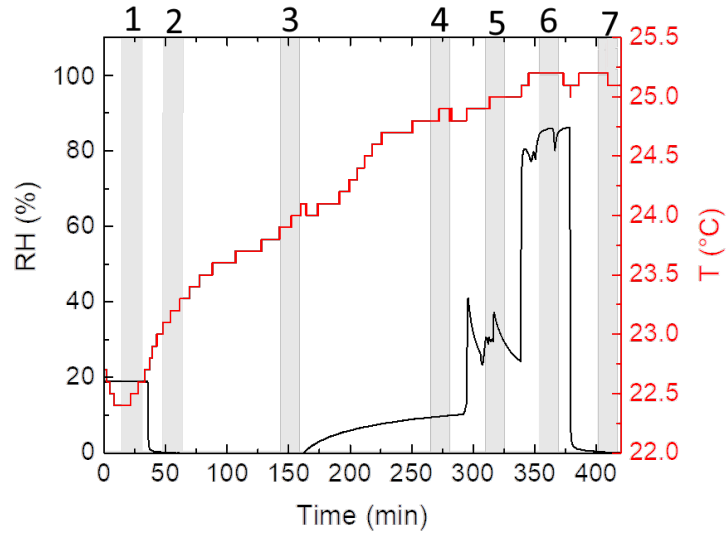
(a) *Primo set di misura*(b) *Secondo set di misura*

Figura 3.1: Andamento di RH e della temperatura nelle due giornate di misure con il primo setup, bande grigie evidenziano i periodi di misura.

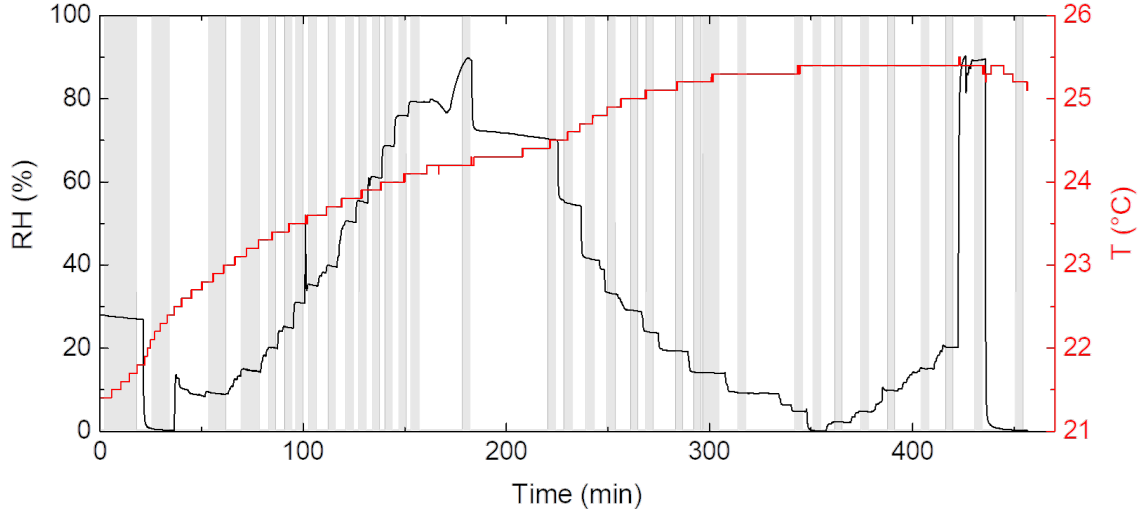


Figura 3.2: Andamento di RH e della temperatura utilizzando il secondo setup, bande grigie evidenziano i periodi di misura.

3.1.2 Secondo setup

I problemi di instabilità sono stati risolti utilizzando il secondo setup sperimentale, che ha permesso di misurare la struttura della membrana di GO a diversi valori di RH durante la rampa di salita e di discesa. In figura 3.2 è riportato l'andamento della temperatura e della umidità relativa nel corso della giornata di lavoro.

Il secondo campione, in virtù di uno spessore maggiore, ha permesso tempi di esposizione più ridotti. Un ulteriore controllo dei valori di RH e T è stato effettuato introducendo un altro sensore di umidità all'interno della camera porta-campione. All'inizio di ciascuna scansione $\theta/2\theta$ si sono registrati i valori di RH e T. In figura 3.3 è riportato il confronto dei valori di RH misurati nello stesso istante dai due sensori. Essi tendono a convergere ad alti valori di RH e divergere a bassi valori di RH.

Questo confronto è servito a mettere in luce un possibile difetto della strumentazione, che verrà pertanto sottoposta a controlli tecnici in vista di misure successive.

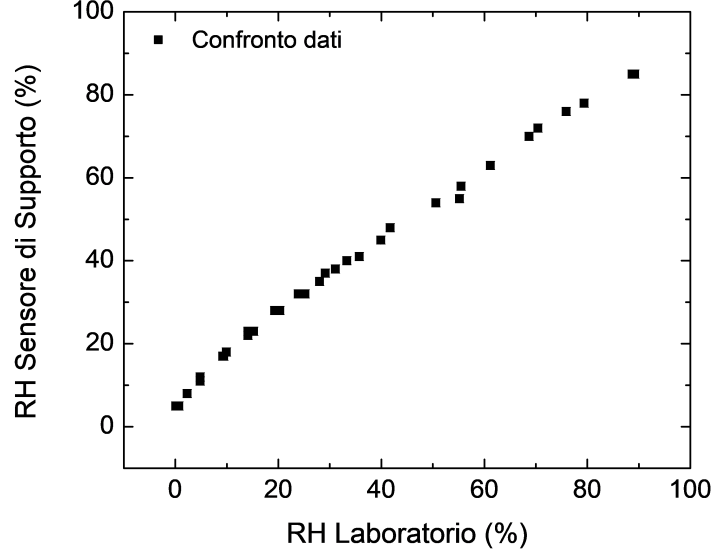


Figura 3.3: Messa a confronto dei valori di RH letti dai due sensori.

3.2 Analisi dei profili di diffrazione

3.2.1 Campione sottile

In Figura 3.4 è riportata la scansione $\theta/2\theta$ del campione sottile ($<1\mu\text{m}$) effettuata a $\text{RH}=0\%$ utilizzando il primo setup sperimentale. La curva è caratterizzata da un picco di Bragg intenso intorno a 12° ed un picco avente una bassa intensità intorno a 9° . Per poter estrarre in modo quantitativo la posizione e la larghezza del picco da cui estrarre rispettivamente la spaziatura ed il dominio cristallino, ovvero lo spessore del cristallite (vedi Par. 2.1), è stato utilizzato il criterio di massima verosimiglianza, ovvero metodo di fitting. La curva sperimentale è stata riprodotta impiegando tre curve Lorentziane, di cui due per riprodurre i picchi di Bragg ed una per simulare la decrescita del fondo; la formula generale di queste distribuzioni è:

$$f(x; x_0, \gamma) = \frac{1}{\pi\gamma \left[1 + \left(\frac{x-x_0}{\gamma} \right)^2 \right]} = \frac{1}{\pi\gamma} \left[\frac{\gamma^2}{(x-x_0)^2 + \gamma^2} \right] \quad (3.1)$$

dove x_0 è la posizione del picco e γ è la ampiezza a mezza altezza. Un esempio è riportato in figura 3.4 per il campione a $\text{RH}=0\%$, da cui è stata estratta la posizione del picco intenso $2\theta = 12.237 \pm 0.009^\circ$ ed una larghezza a mezza

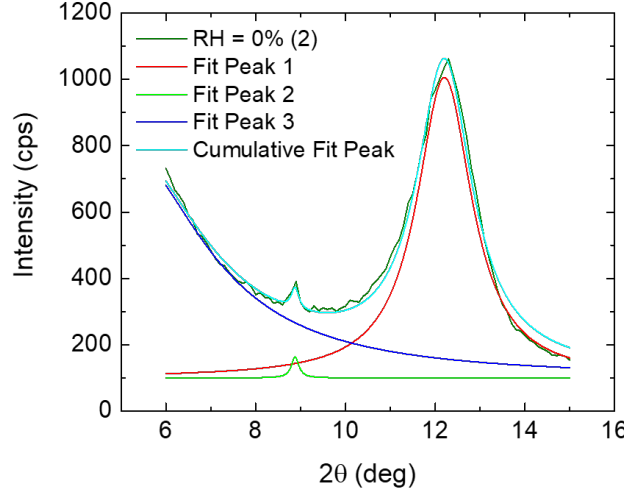


Figura 3.4: Confronto tra la curva sperimentale della scansione $\theta/2\theta$ del campione sottile a RH=0% (curva nera) e la curva di fitting (azzurra). Sono riportati inoltre i contributi delle singole curve Lorentziane.

altezza del picco (FWHM) pari a $W = 1.45 \pm 0.03^\circ$. Dalla legge di Bragg (eq. 2.4) si estrae una spaziatura pari a $d = 7.233 \pm 0.005 \text{ \AA}$, che corrisponde alla distanza dei piani di GO all'interno della membrana; mentre dalla formula di Sherrer (eq. 2.7) si calcola il valor medio dello spessore del cristallite pari a $L = 56 \pm 1 \text{ \AA}$. Nota la spaziatura tra i piani di GO è possibile estrarre il numero di strati di GO che si ripetono periodicamente lungo la normale alla membrana mantenendo costante la spaziatura (eq. 2.8), che risulta essere pari a $N = 8.7 \pm 0.3 \text{ \AA}$.

In Figura 3.5 sono riportate le curve ottenute dalle scansioni $\theta/2\theta$ misurate in real time durante la variazione di RH. È possibile notare come all'aumentare della RH i picchi di Bragg relativi alla spaziatura del GO si spostino verso angoli più bassi, mentre l'intensità aumenta. Questo indica che all'aumentare della RH, le molecole d'acqua vengono assorbite gradualmente all'interno degli strati del GO. Invece il picco a bassa intensità rimane invariato durante tutto l'esperimento.

La procedura di fitting è stata applicata a tutte le curve sperimentali ottenute ed i parametri strutturali ottenuti sono stati riportati in funzione della RH nei grafici di Figura 3.6.

È possibile notare come la distanza tra gli strati di GO cresca linearmente all'aumentare di RH, a parte due punti che sono stati evidenziati con un cerchio verde (RH=0.9% e RH=23%). Il loro comportamento, che si discosta

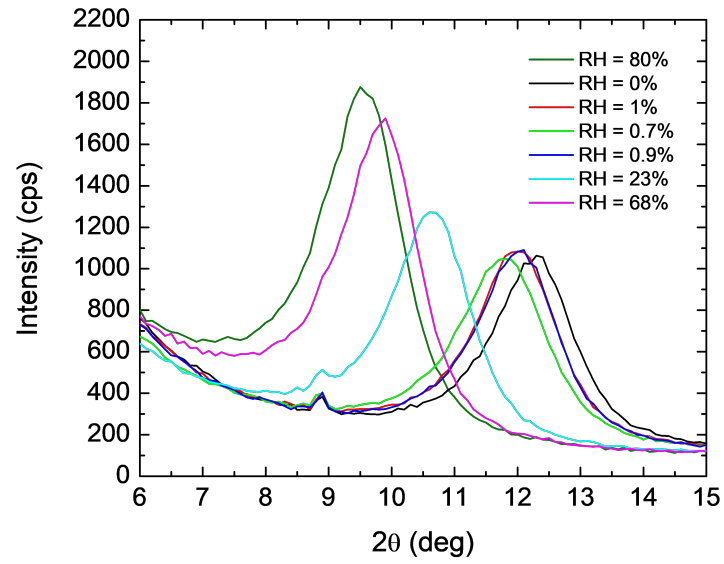
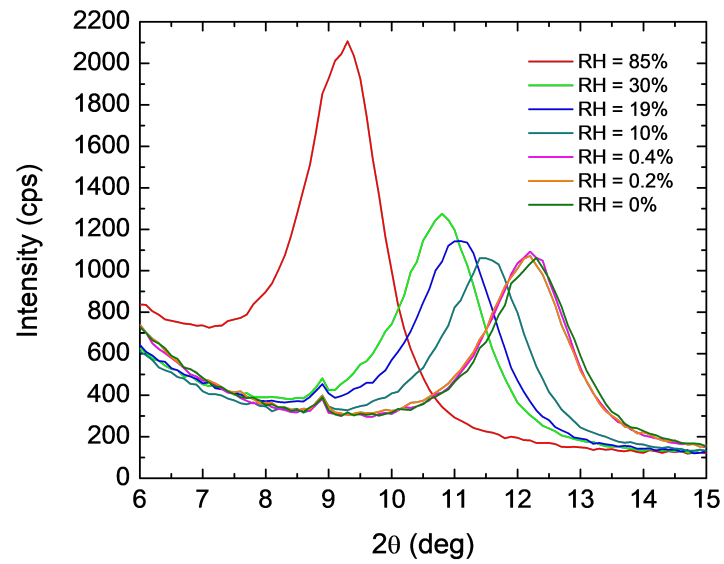
(a) *Primo set di misura*(b) *Secondo set di misura*

Figura 3.5: Profili di diffrazione relativi al campione sottile

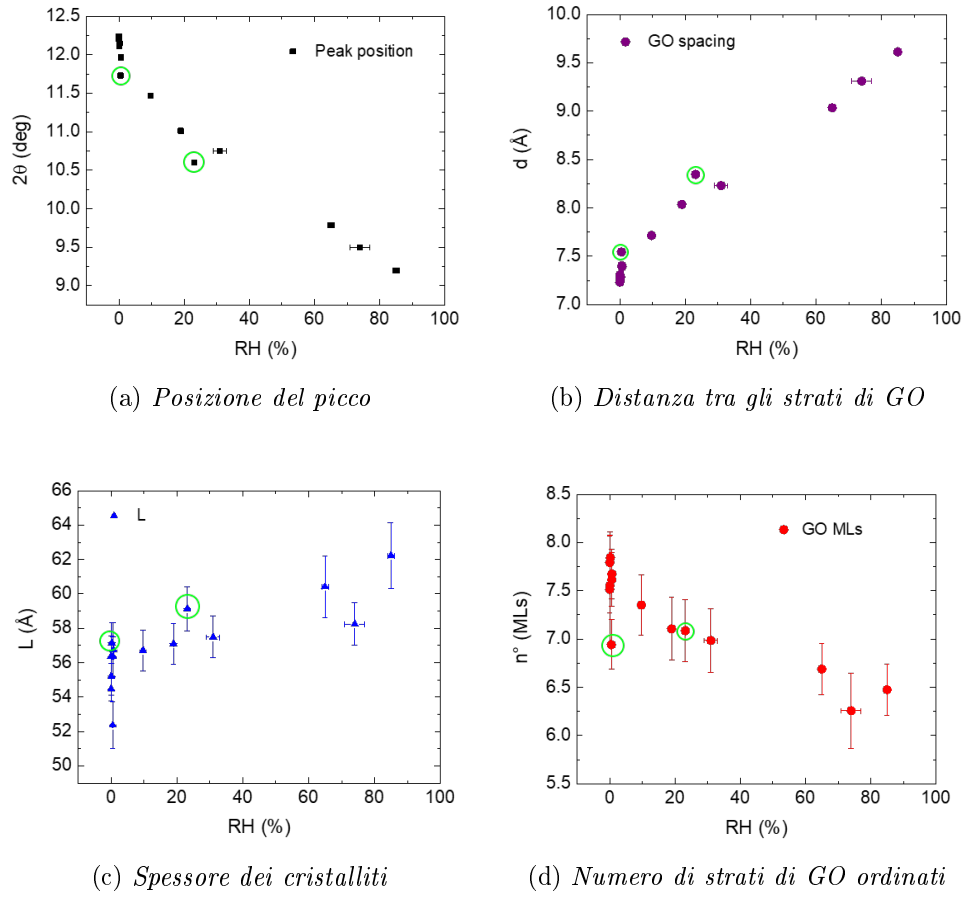


Figura 3.6: Andamento dei parametri strutturali estratti dall'analisi dei profili di diffrazione.

dall'andamento lineare, potrebbe essere giustificato da una variazione nei parametri sperimentali della scansione corrispondente, che hanno modificato la dimensione dell'impronta del fascio sul campione: l'altezza del fascio infatti risulta essere $IS = 1.3$ mm invece di 1.83 mm.

Per quanto riguarda la dimensione del dominio cristallino, quindi il numero degli strati ordinati di GO, si osserva una leggera decrescita all'aumentare della RH, suggerendo che la penetrazione dell'acqua all'interno degli strati di GO introduce del disordine.

3.2.2 Campione spesso

Le scansioni $\theta/2\theta$ raccolte per il campione spesso un micron mostrano un incremento dell'intensità del picco di Bragg di un fattore 30 (vedi Figura 3.7), per l'analisi dati è stato quindi sufficiente sottrarre un fondo scala lineare, trascurando invece il picco di diffrazione con bassa intensità. Sono stati confrontati i valori di fit ottenibili con una Lorentziana, una Voigt (convoluzione di Gaussiana e Lorentziana)

$$V(x; \sigma, \gamma) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} G(x'; \sigma) L(x - x'; \gamma) dx' \quad (3.2)$$

e una Pseudo Voigt (combinazione di Gaussiana e Lorentziana)

$$V_p(x) = \eta \cdot L(x, f) + (1 - \eta) \cdot G(x, f) \quad (3.3)$$

dove η è una funzione di valore compreso tra 0 e 1 della larghezza a mezza altezza. Quest'ultima ha mostrato la approssimazione migliore ed è stata utilizzata per tutte le misure del set; in figura 3.7 è evidenziata la procedura. Con il test del χ^2 sono stati ricavati i valori del centro del picco principale di diffrazione θ e la larghezza a mezza altezza W , con relativi errori.

In figura 3.8 sono riportati i profili di diffrazione osservati nella terza giornata di misure.

I parametri strutturali ricavati dalla procedura di fitting delle curve sperimentali, quali posizione e larghezza del picco, sono riportati in funzione della RH in figura 3.9. Come osservato nel campione sottile, all'aumentare della RH la distanza tra gli strati del GO cresce ed il numero di strati ordinati decresce leggermente.

Emerge inoltre un nuovo fenomeno: si profilano due andamenti distinti per le misure, la cui natura è stata studiata differenziando i punti presi in un ciclo di salita da quelli presi in un ciclo di discesa, come evidenziato in figura 3.10. Si può identificare la presenza di una isteresi nel processo di assorbimento dell'acqua.

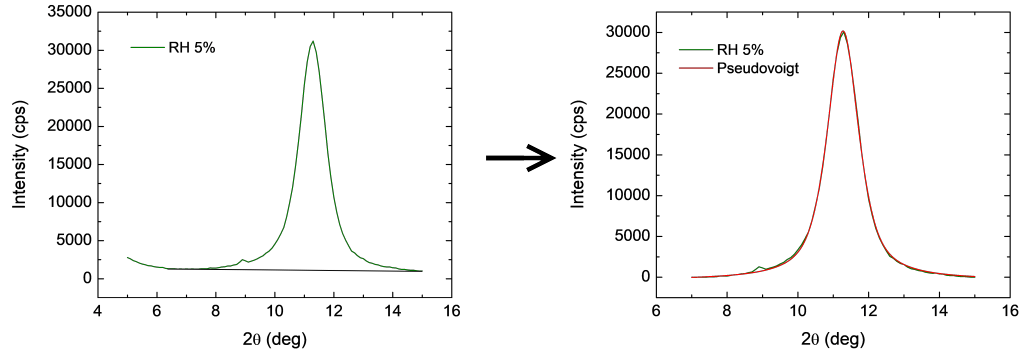


Figura 3.7: Fitting dei profili di diffrazione: è stato a) sottratto un fondo scala lineare e poi b) fittata la curva risultante con una Pseudo Voigt.

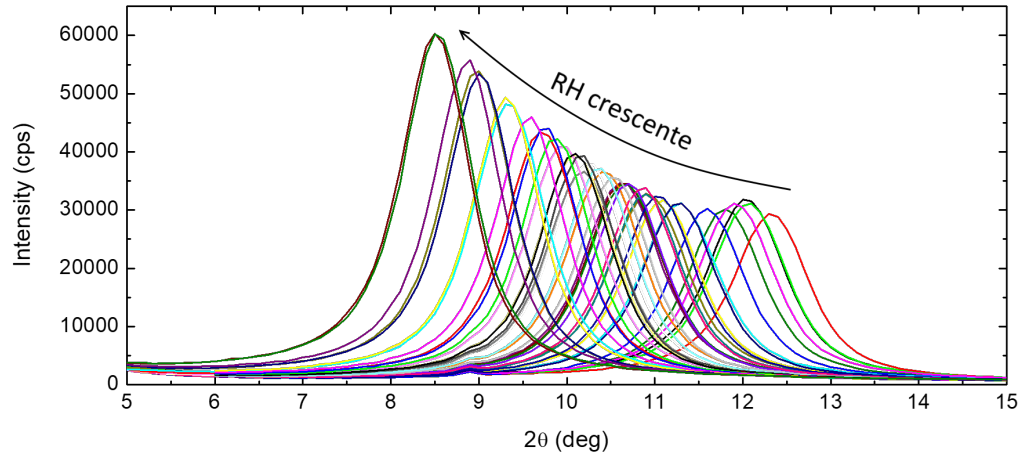
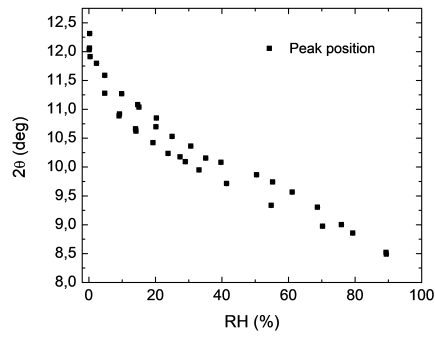
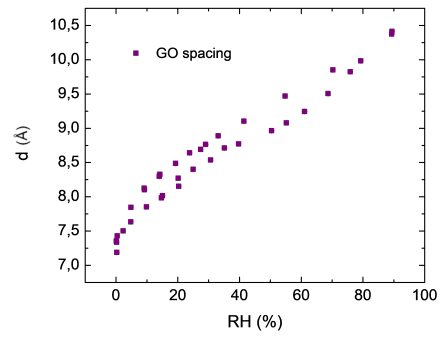


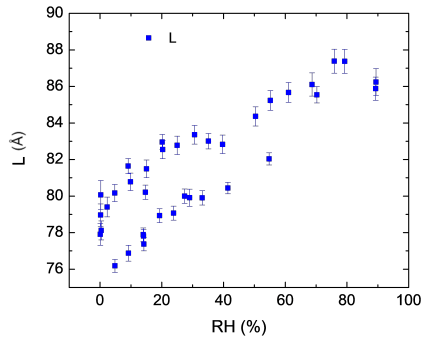
Figura 3.8: Profili di diffrazione relativi al campione da 1 μ m, raccolti in real time a diversi valori di RH.



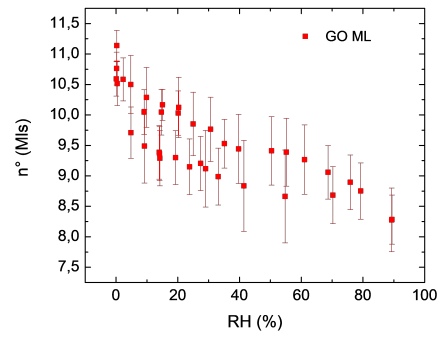
(a) Posizione del picco



(b) Distanza tra gli strati di GO



(c) Spessore dei cristalliti



(d) Numero di strati di GO ordinati

Figura 3.9: Andamento dei parametri strutturali estratti dall'analisi dei profili di diffrazione del campione spesso 1 micron.

Osservando in particolare i dati con RH compreso tra 15% e 20%, intervallo che è stato analizzato in cicli diversi, si può vedere come i due cicli di salita potrebbero seguire lo stesso andamento, ben distinto dal ciclo di discesa. Sarebbero necessarie ulteriori misure per verificare che il fenomeno di isteresi non sia dovuto al graduale aumento della temperatura nella camera porta-campioni. Se il fenomeno verrà verificato, la sua origine potrebbe essere legata all'intrappolamento dell'acqua nella fase di discesa della RH.

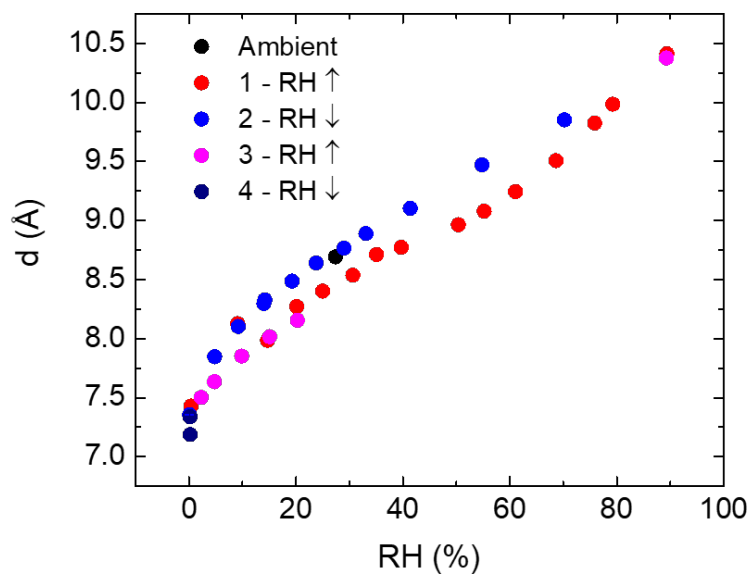
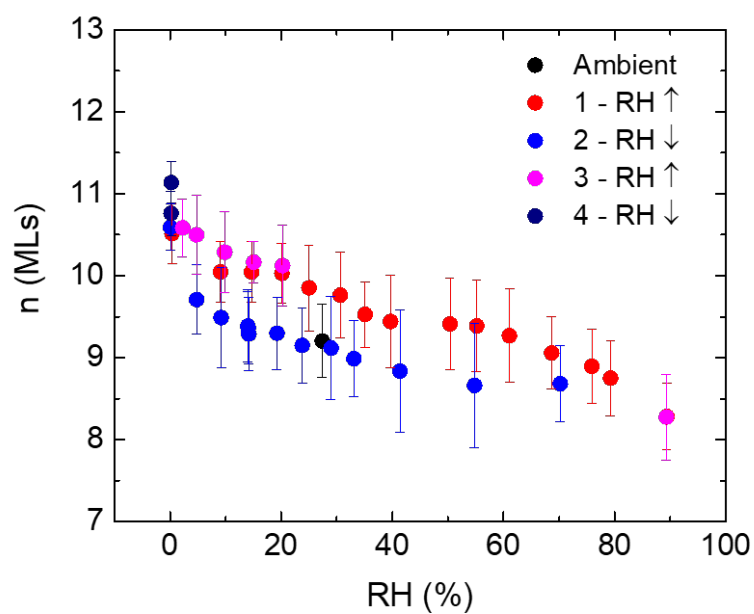
(a) *Distanza media tra i strati*(b) *Numero di strati per cristallite*

Figura 3.10: Dettaglio sull'isteresi: sono stati usati colori differenti per le diverse fasi di salita e discesa dell'umidità relativa.

Conclusioni

Durante il corso della tesi sono state effettuate misure di diffrazione in geometria speculare su due tipi di membrane di GO con spessori differenti. L'esperimento è stato realizzato in real time durante la variazione di RH al fine di studiare il comportamento strutturale del GO in presenza di acqua e la dipendenza del fenomeno di assorbimento dell'acqua dallo spessore della membrana. Durante le misure si sono riscontrati dei problemi nel setup sperimentale per la generazione ed il controllo dell'umidità. È stato quindi implementato durante la tesi un nuovo setup sperimentale che vede una riduzione della lunghezza del cavo del flusso di azoto idrato e l'introduzione di un bagno caldo al gorgogliatore.

Per migliorare ulteriormente il sistema e standardizzare la tipologia delle misure sono state avanzate diverse proposte. Le più rilevanti sono: abbandonare il controllo manuale della portata del flusso, passando ad un sistema digitalizzato; regolare la temperatura dell'azoto immesso, affinché non raffreddi l'acqua del gorgogliatore e sia alla medesima temperatura della camera del diffrattometro, così da poter raggiungere facilmente anche $RH = 100\%$.

I profili di diffrazione ottenuti sono stati analizzati quantitativamente attraverso il metodo di massima verosimiglianza che ha permesso di estrarre i parametri strutturali del GO – distanza tra gli strati di GO e numero di strati ordinati – e studiarne la dipendenza dall'umidità. In particolare è stato trovato un fenomeno di isteresi che mostra due andamenti dei parametri strutturali all'aumentare e al diminuire di RH, mai osservato in precedenza. Le prospettive prevedono di ripetere questo tipo di misure per verificare il fenomeno osservato:

- ripetere misure alle stesse condizioni di RH e temperatura su campioni che dispongano di diversi parametri, quali spessore del campione, metodo di sintesi, origine della grafite;
- confrontare la massa dei campioni prima e dopo la sottoesposizione a differenti valori di RH, per determinare la quantità di acqua assorbita a seconda della disponibilità nell'ambiente;

- ripetere le procedure già proposte sugli stessi campioni, applicando trattamenti di annealing con diverse temperature, studiando come vada a modificare i risultati;
- mantenere la camera del diffrattometro a temperature più alte della temperatura ambiente, così da poter aumentare la quantità di H_2O senza raggiungere la saturazione.

Bibliografia

- ¹N. M. N.W. Ashcroft, *Solid state physics* (1976).
- ²A. C. Ferrari, F. Bonaccorso, V. Fal'ko, K. S. Novoselov, S. Roche, P. Bøggild, S. Borini, F. H. L. Koppens, V. Palermo, N. Pugno, J. A. Garrido, R. Sordan, A. Bianco, L. Ballerini, M. Prato, E. Lidorikis, J. Kivioja, C. Marinelli, T. Ryhänen, A. Morpurgo, J. N. Coleman, V. Nicolosi, L. Colombo, A. Fert, M. Garcia-Hernandez, A. Bachtold, G. F. Schneider, F. Guinea, C. Dekker, M. Barbone, Z. Sun, C. Galiotis, A. N. Grigorenko, G. Konstantatos, A. Kis, M. Katsnelson, L. Vandersypen, A. Loiseau, V. Morandi, D. Neumaier, E. Treossi, V. Pellegrini, M. Polini, A. Tredicucci, G. M. Williams, B. Hee Hong, J.-H. Ahn, J. Min Kim, H. Zirath, B. J. van Wees, H. van der Zant, L. Occhipinti, A. Di Matteo, I. A. Kinloch, T. Seyller, E. Quesnel, X. Feng, K. Teo, N. Rupesinghe, P. Hakonen, S. R. T. Neil, Q. Tannock, T. Löfwander e J. Kinaret, «Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems», *Nanoscale* **7**, 4598–4810 (2015).
- ³C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar e J. Hone, «Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene», *Science* **321**, 385–388 (2008).
- ⁴R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres e A. K. Geim, «Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene», *Science* **320**, 1308–1308 (2008).
- ⁵A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao e C. N. Lau, «Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene», *Nano Letters* **8**, PMID: 18284217, 902–907 (2008).
- ⁶A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov e A. K. Geim, «The electronic properties of graphene», *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109–162 (2009).
- ⁷K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov e A. K. Geim, «Two-dimensional atomic crystals», *Proceedings of the National Academy of Sciences* **102**, 10451–10453 (2005).

- ⁸J. N. Coleman, «Liquid Exfoliation of Defect-Free Graphene», *Accounts of Chemical Research* **46**, PMID: 22433117, 14–22 (2013).
- ⁹C. Mattevi, H. Kim e M. Chhowalla, «A review of chemical vapour deposition of graphene on copper», *J. Mater. Chem.* **21**, 3324–3334 (2011).
- ¹⁰S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen e R. S. Ruoff, «Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide», *Carbon* **45**, 1558–1565 (2007).
- ¹¹D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski e R. S. Ruoff, «The chemistry of graphene oxide», *Chem. Soc. Rev.* **39**, 228–240 (2010).
- ¹²T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgó, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis e I. Dékány, «Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides», *Chemistry of Materials* **18**, 2740–2749 (2006).
- ¹³C. Mattevi, G. Eda, S. Agnoli, S. Miller, K. A. Mkhoyan, O. Celik, D. Mastrogiovanni, G. Granozzi, E. Garfunkel e M. Chhowalla, «Evolution of Electrical, Chemical, and Structural Properties of Transparent and Conducting Chemically Derived Graphene Thin Films», *Advanced Functional Materials* **19**, 2577–2583 (2009).
- ¹⁴F. Pendolino e N. Armata, *Graphene Oxide in Environmental Remediation Process* (lug. 2017).
- ¹⁵J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. van der Zande, J. M. Parpia, H. G. Craighead e P. L. McEuen, «Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets», *Nano Letters* **8**, PMID: 18630972, 2458–2462 (2008).
- ¹⁶R. R. Nair, H. A. Wu, P. N. Jayaram, I. V. Grigorieva e A. K. Geim, «Unimpeded Permeation of Water Through Helium-Leak-Tight Graphene-Based Membranes», *Science* **335**, 442–444 (2012).
- ¹⁷B. Rezaia, N. Severin, A. V. Talyzin e J. P. Rabe, «Hydration of Bilayered Graphene Oxide», *Nano Letters* **14**, PMID: 24922580, 3993–3998 (2014).
- ¹⁸U. F. Bassani, *Fisica dello stato solido* (2000).

Ringraziamenti

I miei ringraziamenti vanno a tutte quelle persone che mi hanno accompagnato in questo percorso, culminante con l'attività di ricerca precedentemente trattata e la scrittura della tesi.

Ringrazio la Dott.ssa Fabiola Liscio per la pazienza mostrata in tutto il periodo in cui mi ha fatto da guida, così come per avermi trasmesso il suo entusiasmo verso il lavoro sperimentale. Credo di avere imparato molto non solo in termini di conoscenze teoriche e tecniche, ma soprattutto per quanto riguarda il metodo di fare ricerca.

Ringrazio il Dott. Vittorio Morandi per la estrema disponibilità dimostrata nei miei confronti, e tutti gli altri membri dell'IMM del CNR di Bologna per l'accoglienza calorosa.

Ringrazio la Prof.ssa Gilda Scioli, che con cortesia e disponibilità ha reso possibile portare a compimento questo progetto.

Ultimi ma non per importanza, ringrazio le persone a me care: gli amici e i familiari che hanno condiviso con me le gioie e le fatiche degli ultimi tre anni.